

EPOXY RESIN COMPOSITION

PA-30182

(2)

Patent number: JP9132636
Publication date: 1997-05-20
Inventor: TAKEYAMA SHUICHI; ISAKA AKIHIRO
Applicant: YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE
Classification:
- international: C08G59/32; C08G59/50; C08G59/50; C08L63/00
- european:
Application number: JP19950291277 19951109
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP9132636

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an epoxy resin composition being a matrix resin for prepregs excellent in heat resistance and water resistance and being excellent in adhesion to a honeycomb material.

SOLUTION: This epoxy resin composition comprises 25wt.% or above, based on the total epoxy resin, dicyclopentadiene-skeleton-containing epoxy resin (a), 30wt.% or above (the total of components (a) and (b) is 55-85wt.%), based on the total epoxy resin composition, glycidylamino aromatic epoxy resin (b), an aromatic amine (c) and an imidazole compound (d) having a curing initiation temperature lower than that of component (c). The equivalent ratio of the imidazole compound to the epoxy resin is 0.005-0.035.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-132636

(43)公開日 平成9年(1997)5月20日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08G 59/32	NHS		C08G 59/32	NHS
59/50	NJA		59/50	NJA
	NJE			NJE
C08L 63/00	NJW		C08L 63/00	NJW

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願7-291277

(22)出願日 平成7年(1995)11月9日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 武山 秀一

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 井坂 明洋

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】耐熱性、耐水性に優れたブリフレグ用のマトリックス樹脂であり、しかもハニカム材料との接着性にも優れたエポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】(a)ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、(b)グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂、(c)芳香族アミン、および、(d)該芳香族アミンより硬化開始温度が低いイミダゾール化合物を含有し、全エポキシ樹脂重量中、(a)ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂が25重量%以上であり、かつ、(b)グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂が30重量%以上であり、かつ、

(a)と(b)の合計量が55~85重量%であり、該イミダゾール化合物とエポキシ樹脂との当量比がイミダゾール/エポキシ=0.005~0.035であるエポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、

(b) グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂、

(c) 芳香族アミン、および、

(d) 該芳香族アミンより硬化開始温度が低いイミダゾール化合物を含有し、

全エポキシ樹脂重量中、(a) ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂が25重量%以上であり、かつ、(b) グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂が30重量%以上であり、かつ、(a)と(b)の合計量が55～85重量%であり、該イミダゾール化合物とエポキシ樹脂との当量比がイミダゾール/エポキシ=0.005～0.035であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、耐水性を保持し、樹脂のフローコントロール性に優れ、かつハニカムとの接着性に優れたエポキシ樹脂組成物に関する。さらに詳細には、エポキシ樹脂、硬化剤、および特定のイミダゾール化合物を含有するエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂組成物は、耐熱性に優れた樹脂として建築、土木、自動車、航空機、電気等の様々な分野で利用されている。このようなエポキシ樹脂およびそれを用いた材料の例として、下記の例示が挙げられる。例えば、特公平7-17732号公報では、トリシクロデカン環を有するエポキシ樹脂10～90重量%とビスフェノール型エポキシ樹脂またはノボラック型エポキシ樹脂10～40重量%とからなるエポキシ樹脂に、ジアミノキシレン等の硬化剤を配合することによって、炭素繊維との複合材料に用いるマトリックス樹脂として可撓性が向上されたことについて記載されている。特開平2-51538号公報では、グリシジルジアミノ基が結合したエポキシ樹脂とその他のエポキシ樹脂からなるエポキシ樹脂に、多量のジシアンジアミド、ジアミノジフェニルスルホン(DDS)を添加した複合材料について記載されているが、これは層間剥離に対する耐性を向上させたものである。特開平2-14213号公報では、ブロム化ビスフェノールAグリシジルエーテル型エポキシ樹脂とビスフェノールFグリシジルエーテル型エポキシ樹脂に芳香族ジアミンを加えることによって耐熱性を維持しつつ靱性の高い複合材料用のマトリックス樹脂が得られることが記載されている。特開平5-239317号公報では、ビスフェノール型等のエポキシ樹脂に芳香族アミン系の硬化剤および固形ゴムを加えた樹脂組成物で、振動周波数0.02Hzと2Hzで測定した

粘度が特定の関係を有する組成物を含浸させたプリプレグであって、含浸させる樹脂を低粘度の樹脂を先に含浸させた後に高粘度の樹脂を含浸させて製造することでプリプレグの層間部または層内に生じる空隙を減少させることでプリプレグの耐水性を向上させることが記載されている。

【0003】しかし、例えば、航空機に用いるプリプレグ用の樹脂としてこれらのエポキシ樹脂を用いた場合、樹脂系ハニカムの蜂の巣状の構造を有する断面にプリプレグの接着面を直接接合して硬化させると、これらのエポキシ樹脂を使用したプリプレグとハニカムとの接着では、その接合面に隙間が生じて耐水性がなかったり、ハニカム構造体とプリプレグとの接着が十分でないために長期の使用の間にハニカム材料とプリプレグが剥離したりする場合が見られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上述の問題を解決するために、耐熱性、耐水性に優れたプリプレグ用のマトリックス樹脂であり、しかもハニカム材料との接着性にも優れたエポキシ樹脂組成物の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意研究を重ね、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂とグリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂、硬化剤、および硬化成分中に特定種のイミダゾールを特定量含有するエポキシ樹脂組成物が、プリプレグ用のマトリックス樹脂として耐熱性、耐水性に優れ、かつハニカムとの接着性も満足する優れた組成物であることを知見し、本発明に至った。

【0006】すなわち、本発明は、(a) ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、(b) グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂、(c) 芳香族アミン、および、(d) 該芳香族アミンより硬化開始温度が低いイミダゾール化合物を含有し、全エポキシ樹脂重量中(a) ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂が25重量%以上であり、かつ、(b) グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂が30重量%以上であり、かつ、(a)と(b)の合計量が55～85重量%であり、該イミダゾール化合物とエポキシ樹脂との当量比がイミダゾール/エポキシ=0.005～0.035であるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0007】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のエポキシ樹脂組成物は、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(a)、グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂(b)、芳香族アミン(c)、および、該芳香族アミン(c)より硬化開始温度が低いイミダゾール化合物(d)を含有する。

【0008】本発明に用いるエポキシ樹脂(a)は、分子内にジシクロペンタジエン骨格を少なくとも1個以上

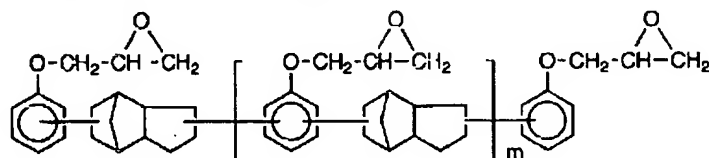
有するエポキシ樹脂であれば、いずれでもよい。一種類単独で用いても、二種類以上を併用してもよい。

【0009】エポキシ樹脂(a)としては、例えば、下記式(1)で表されるトリシクロ〔5, 2, 1, 0^{2,6}〕デカン環を有するエポキシ樹脂(以下、ジシクロペンタジエン誘導体と称する。)が挙げられる。これらのジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂は、例えば、ジシクロペンタジエンとメタクレゾール等

のクレゾール類、またはフェノール類を重合させた後、エピクロロヒドリンを反応させる公知の製造方法によって得ることができる。具体的には、ダウ・ケミカル社製のTACTIX-556等の市販品を使用することができる。

【0010】

【化1】



(式中、mは、0~15の整数を示す。)

【0011】本発明に用いるエポキシ樹脂(b)は、分子内にグリシジルアミノ基を少なくとも1個有する芳香族エポキシ樹脂であればよく、一種類単独で用いても、二種類以上を併用してもよい。

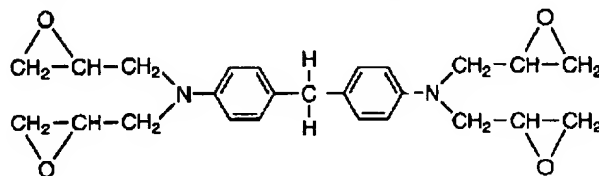
【0012】エポキシ樹脂(b)としては、例えば、下記式(2)で表されるN, N, N', N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルm-キシリレンジアミン、トリグリシジル-p-アミノ

... (1)

フェノール、N, N-ジグリシジルアニリン等が挙げられる。これらのグリシジルアミノ基を有するエポキシ樹脂は、例えば、原料となるアミン類に触媒量の水の存在下でエピクロロヒドリンと反応させる公知の製造方法によって得ることができる。具体的には、住友化学社製のELM-434、三菱ガス化学社製のTETRAD-X等の市販品を使用することができる。

【0013】

【化2】



... (2)

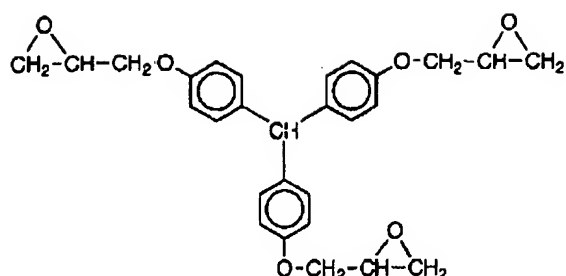
【0014】エポキシ樹脂(a)とエポキシ樹脂(b)との配合量は、全エポキシ樹脂重量に対してエポキシ樹脂(a)が25重量%以上、かつ、エポキシ樹脂(b)が30重量%以上であり、(a)+(b)=55~85重量%であることが必要であり、特に、(a)+(b)=60~75重量%であることが粘度のコントロール性の上で好ましい。

【0015】本発明のエポキシ樹脂組成物中の全エポキシ樹脂中には、上述のエポキシ樹脂(a)およびエポキシ樹脂(b)は合計量で55~85重量%、特に60~75重量%であるのが好ましい。55重量%以上であるのが耐水性の点で好ましく、85重量%未満であるのが耐熱性の点で好ましい。本発明のエポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂として上述のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂(a)と、グリシジルアミノ基を有する芳香族エポキシ樹脂(b)とを含有しないと耐熱

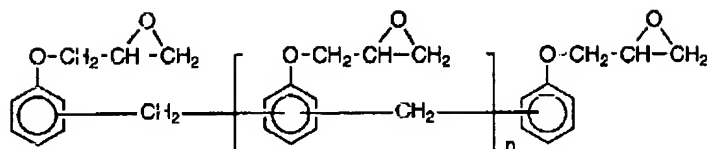
性、耐水性を保持することが難しい。

【0016】さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、上述のエポキシ樹脂(a)およびエポキシ樹脂(b)の必須成分以外にその他のエポキシ樹脂(e)として、一般のエポキシ樹脂組成物に用いられる汎用のエポキシ樹脂を15~45重量%、特に25~40重量%含有するのが、耐熱性と耐水性を維持し、適度な粘性を得る上で好ましい。このようなその他のエポキシ樹脂(e)の例は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等が挙げられ、一種類単独で用いても、二種類以上を併用して用いてもよい。例えば、下記式(3)および(4)で表されるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【化3】



... (3)



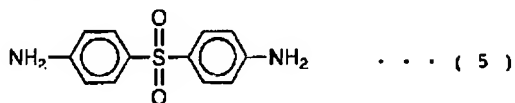
... (4)

具体例としては、ダウ・ケミカル社製のTACTIX-742、油化シェル化学社製のEP-154等の市販品を使用することが可能である。

【0017】本発明に用いる芳香族アミン(c)は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる芳香族アミン類であれば特に限定されるものではないが、具体的には、下記式(5)で示されるジアミノジフェニルスルホン(DDS)、ジアミノジフェニルメタン(DDM)、ジアミノジフェニルエーテル(DPE)、ビスアニリン等が挙げられる。これらの芳香族アミン(c)は、単独で用いても、あるいは2種以上の混合物を用いてもよい。これらの芳香族アミン(c)の硬化開始温度は、好ましくは150℃以上である。芳香族アミン(c)を使用しないと十分な耐熱性が得られない。

【0018】

【化4】



【0019】本発明に用いる芳香族アミン(c)の含有量は、特に限定するものではないが、エポキシ樹脂との当量比が、芳香族アミンの活性水素当量/エポキシ当量=0.6~1.2、特に、0.7~1.0であるのが、耐熱性を発現する上で好ましい。

【0020】本発明に用いるイミダゾール化合物(d)は、その硬化開始温度が本発明の組成物中でイミダゾール化合物と組み合わせて用いた芳香族アミン(c)よりも低いイミダゾールであればよいが、さらに好ましくは、常温で固体のものがよい。これらのイミダゾール化合物(d)の硬化開始温度はDSCの発熱ピークの立ち上がりで見たときに、150℃未満、特に60~140

℃であるのが好ましい。具体的には、2-フェニル-4-メチルイミダゾール(2P4MZ)、2-メチルイミダゾール(2MZ)、2,4-ジアミノ-6[2'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物(2-MA-OK)、2-ウンデシルイミダゾール(C₁₁Z)、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール(2MZ-CN)等が挙げられ、中でも、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-MA-OKであるのが、分離性の点で好ましい。より具体的には、四国化成社製の2P4MZ、2MZ、2MA-OK等の市販品を使用することができる。

【0021】本発明の最大のポイントであるイミダゾール化合物(d)の含有率は、本発明のエポキシ樹脂組成物中のイミダゾール化合物とエポキシ樹脂との当量比が、イミダゾール/エポキシ=0.005~0.035、特に好ましくは0.015~0.030とする。ここでイミダゾール化合物を1価であるとするれば、当量とモル比は等しいから、当量比は、イミダゾールのモル量と使用した総てのエポキシ樹脂の重量/エポキシ基1個当たりの重量(WPE;エポキシ当量)の比で表わされる。イミダゾール化合物(d)の含有率がイミダゾール/エポキシ比で0.005未満では、硬化中の最低粘度が低すぎて組成物がたれやすく、ハニカムとの接着力を発現することができず、0.035超では、粘度が高くなりすぎてプリプレグの製造に適さない。

【0022】本発明のエポキシ樹脂組成物には、必須成分として、エポキシ樹脂(a)、エポキシ樹脂(b)、芳香族アミン(c)、イミダゾール化合物(d)が含有されるが、本発明の硬化を損なわない範囲で、必要に応じて他に上述のその他のエポキシ樹脂(e)や、充填剤、老化防止剤、顔料、溶剤等の各種の添加剤を含有

していてもよい。

【0023】充填剤としては、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、水酸化アルミニウム等が例示される。老化防止剤としては、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系等が例示される。顔料としては、カーボンブラック、酸化亜鉛等が例示される。溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）が例示される。

【0024】本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂（a）および（b）、芳香族アミン（c）、イミダゾール化合物（d）、さらに必要に応じて充填剤等の添加剤を、ペイントロールやらいかい機により混合することによって製造され、密封容器に保存される。そして、用途に応じ、昇温速度2～3℃/分程度で150～185℃程度まで加熱して硬化させる。

【0025】これによって得られる本発明のエポキシ樹脂組成物は、硬化工程に際し、最低粘度が、10～1000ポイズ、特に70～300ポイズを示すのが好ましく、実際好ましい最低粘度を示す組成物が得られる。

【0026】得られる硬化物は、耐熱性、耐水性に加えて、プリプレグとハニカムとの接着性に優れているので、本発明のエポキシ樹脂組成物は、接着剤として、かつ、プリプレグ用のマトリックス樹脂組成物等として有用である。

【0027】本発明のエポキシ樹脂組成物をプリプレグ用のマトリックス樹脂組成物として用いた例を以下に説明する。本発明のプリプレグは、炭素繊維、ケブラー等のアラミド繊維、ガラス繊維等の繊維織布または、それらの一方向繊維に本発明のエポキシ樹脂組成物を含浸させるか、または、樹脂を含浸させた織布を複数積層することによって製造される。この際、本発明のエポキシ樹脂組成物を、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、または、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類の溶媒に溶解し、本発明のエポキシ樹脂組成物を含有するワニスに調整してから織布に含浸させてもよい。溶媒の添加量は、エポキシ樹脂組成物100重量部に対して、100～200重量部であるのが、製造後の乾燥工程の最適化を行うのに好ましい。

【0028】本発明のプリプレグに用いる繊維としては、炭素繊維、ケブラー等のアラミド繊維、ガラス繊維等の繊維織布およびそれらの一方向繊維（長繊維）等が挙げられる。具体例としては、東レ社製のカーボン繊維T-300、東邦レーヨン社製のカーボン繊維HTAGレード等が挙げられ、繊維目付量は、140～200g/m²であるのが好ましい。中でも、上述の本発明のエポキシ樹脂を溶剤なしで、またはワニス等の溶剤を使って炭素繊維の一方向繊維または織布に含浸させてなるプリプレグであるのが好ましい。このようなプリプレグは

UD（ユニダイレクト）マシン等の装置を用いて製造することができる。含浸させたエポキシ樹脂組成物の含有率は、プリプレグ中30～50重量%、特に35～45重量%であるのが好ましい。

【0029】さらに、本発明のプリプレグを、ハニカムと接着して構造体を作製することができる。この構造体は、耐熱性、耐水性に優れるとともに、ハニカムとプリプレグとの接着性に優れているので、プリプレグとハニカムとの間に別の接着剤を使用しなくてもよい。本発明に用いるハニカムの材質は、樹脂系、紙、糸等の非金属のハニカムであればどのような組成のものを用いてもよい。例えば、ノーメックスにフェノール樹脂を含浸させたノーメックスハニカムが航空機への適用を考えた場合に最も好ましい。ハニカムの蜂の巣状の構造体の六角柱の大きさは、各種のものが使用可能であるが、ハニカムのセルサイズの長さが1/8～3/8インチのものをを用いるのが、強度、軽量化の点で好ましい。

【0030】また、本発明の組成物を用いてプリプレグを作製し、プリプレグそのものの硬化とハニカムとの接着を同時に行ういわゆるコキュア形成を行うことが出来る。図1および図2に、プリプレグとハニカムとを接着させた構造体の例を示し、プリプレグとハニカムとの接着方法について説明する。図1は、構造体1の斜視図である。図2は、構造体1をハニカム11の角柱の側面と平行に切断した断面図である。図2のa部は、従来の構造体、b部は、本発明のエポキシ樹脂組成物を用いた構造体を示す。図1に示すとおり、構造体1は、プリプレグ10とハニカム11とを接着させて得られるが、蜂の巣状の構造を示すハニカムの末端12の一方または両方の端面に本発明の組成物を含浸させたプリプレグ10を接合し、両端から加圧しながらオートクレーブ等で加熱硬化させることによって作製される。

【0031】しかし加熱硬化の際に、プリプレグ10に均等に加圧しても、図2のa部に示されるとおり、エポキシ樹脂組成物が全て下面部13'に落ちて上面部13にフィレットが形成されなかったり部分的にプリプレグ10とハニカム11との接着面に隙間が生じる場合がある。これに対して、図2のb部に示されるとおり、本発明では、構造体1の硬化工程の途中で、硬化温度の低いイミダゾールとエポキシ樹脂とが先に硬化しはじめて組成物の最低粘度を一定に保持し、さらに芳香族アミンとエポキシ樹脂とがイミダゾールとエポキシ樹脂の硬化よりは高温で硬化を開始し、プリプレグとハニカムとが強固に接着される。これによって、従来のハニカムとプリプレグとの接着でハニカムとプリプレグとの間に生じていた隙間を本発明の組成物が塞ぎ、しかもプリプレグからエポキシ樹脂組成物が流れ出しすぎて樹脂成分がプリプレグ中からなくなることなく、プリプレグに適量のエポキシ樹脂組成物が存在することができる。したがって、硬化工程が開始されるとプリプレグ10中に含浸さ

れたエポキシ樹脂組成物の粘度がいったん低下して組成物の一部がハニカム11上に流れ出してフィレット14を形成するが、組成物がプリプレグ10から流れ出し過ぎることなく、フィレット14の形状を維持しながら硬化を完了することができる。また、下面においても、粘度が、一度低下したときに、表面張力によってフィレット14'が形成され組成物が適度に保持されて硬化を完了することが出来る。ここでフィレットとは、プリプレグとハニカムとを接合、硬化させる際に、プリプレグとハニカムとの間に形成される樹脂層の一部がハニカムの六角柱の側面に被さった紡錘状のはみだし部分である(図2の14、14')。

【0032】したがって、本発明のエポキシ樹脂組成物の硬化物にはコキュア性を持たせるのに十分な粘度コントロール性が発現しているため、本発明による構造体はエポキシ樹脂の耐熱性を損なうことなく、従来よりも優れた耐水性およびプリプレグとハニカムとの接着性に優れている。ここでコキュア性とは、例えばハニカムとプリプレグとのように2種の部材を接着する場合に、通常は接着剤等を用いて接着させながらプリプレグのマトリックス樹脂を硬化させるものを、プリプレグのマトリックス樹脂の硬化とプリプレグとハニカムとの接着を同時にしかも接着剤なしで行えるような、プリプレグのマトリックス樹脂として利用しつつハニカムとの接着も同時に行えるような樹脂の性質をいう。

【0033】ハニカムとプリプレグとを接着させる際の硬化条件は、2～5℃/分、加圧2.5～4.0kg/cm²で、150～185℃まで昇温させた後、150～185℃で1～2時間維持し、その後2～5℃/分で室温まで降下させる等の方法が好ましい。得られるプリプレグとハニカムとの構造体は、耐熱性、耐水性に優れ、かつ、プリプレグとハニカムとの接着も十分であるので、航空機、自動車等の部材として有用である。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0035】(実施例1～6、および比較例1～4)

(i) エポキシ樹脂組成物

下記表1に示す割合で、配合成分を十分に攪拌し、またはペイントロールを一部使用して、各種のエポキシ樹脂組成物を製造した。

【0036】(ii) 評価

(i) で製造したエポキシ樹脂組成物各々について、下記の評価を行ない、結果を下記表1に示した。

【0037】(1) 粘度

各組成物を、ダイナミックメカニカルアナライザー(動的粘弾性測定装置; DMA)を用い、パラレルプレート法によって(直径50mm)、昇温速度2℃/分、周波数10rad/秒で測定し、組成物の硬化工程における最低の粘度を測定した。そのようにして得られたカーブは図3のとおりである。

【0038】(2) ガラス転移点(T_g)

各組成物をハニカムとプリプレグを接着させる時と同様の条件で、2℃/分で昇温させて180℃で2時間硬化させて得られた硬化物を、5×5×15mmの棒状に切り出し、サーモメカニカルアナライザー(TMA)のペネトレーション法を用い昇温速度10℃/分かつ荷重100gの条件で測定し、結果からグラフを作製し得られたカーブの変曲点の midpoint をT_gとした。

【0039】(3) 耐水試験後のガラス転移点(T_g)

180℃、2時間で硬化させた(2)で準備した硬化物を93℃の温水中に14日間浸漬し、取り出した後、ただちにTMAによるペネトレーション法でガラス転移点(T_g)を測定した(測定条件は上述のとおり)。

【0040】(4) プリプレグの成形性

横浜ゴム社製のUDマシーンをを用い、炭素繊維(東レ社製 T-300)(繊維目付量190g/m²)に下記表1の配合の組成物を38%含浸させてカーボンプリプレグを作製し、マシーンにおける組成物のフロー性、含浸性に問題のないものを「○」とし、粘度が高く含浸できない場合を「×」として評価した。

【0041】(5) フィレットの形成性

上述の(4)で作製したプリプレグを、昭和飛行機社製のノーメックスハニカムの蜂の巣状の模様を呈する両方の断面と接合し、オートクレーブにて昇温速度2℃/分、圧力3Kg/cm²で180℃まで昇温し、その後120分間その温度を保った。その後、得られた試験片をハニカムの角柱に平行に切断し、ハニカムの両端上下にフィレットが形成されているものを「○」とし、フィレットが形成されていないか又は下面のみに偏ってフィレットがある場合を「×」として評価した。結果を下記表1に示す。

【0042】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(b) グリシジルアミン型 ELM-434	50	50	50	50	50	45	55	50	50	25	75
(a) ジシクロペンタジエン型 TACTIX-556	25	25	25	25	25	30	27	25	25	20	20
(e) 他のエポキシ TACTIX-742	20	20	20	20	20	20	15	20	20	50	
EP-154	5	5	5	5	5	5	3	5	5	5	5
エポキシ当量	147	147	147	147	147	152	146	147	147	157	129
DDS (硬化開始温度 166℃)	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31
イミダゾールの種類 (硬化開始温度)											
2P4MZ (120℃)	0.5	2.0	3.0			2.0		0.1	5.0	2.0	2.0
2MZ (63℃)				1.0							
2MA-OK (130℃)					3.0		1.5				
イミダゾール/エポキシ	0.005	0.020	0.028	0.018	0.012	0.021	0.027	0.002	0.046	0.02	0.016
Tg	205	205	207	208	207	200	205	201	200	202	168
耐水試験後のTg	190	192	193	193	190	188	192	189	189	172	155
樹脂組成物の最低粘度(Poise)	20	30	600	100	20	55	120	5	9000	85	7
プリプレグ成形性	○	○	○	○	()	○	○	○	×	()	○
フィレット形成性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×

【0043】注) 表中、各成分の量は、重量部を示す。
ELM-434: 住友化学社製の上述の式(2)で示されるグリシジルアミン型エポキシ樹脂(エポキシ当量120)

TACTIX-556: ダウ・ケミカル社製の上述の式(2)で示されるジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(エポキシ当量230)

TACTIX-742: ダウ・ケミカル社製のトリフェニルメタントリグリシジルエーテル(エポキシ当量160)

EP-154: 油化シェル化学社製のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量180)

DDS: 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン: 住友化学社製

硬化開始温度166℃

2P4MZ: 四国化成社製の2-フェニル-4-メチルイミダゾール

硬化開始温度120℃

2MZ: 四国化成社製の2-メチルイミダゾール

硬化開始温度63℃

2MA-OK: 四国化成社製の2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1)']-エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物

硬化開始温度130℃

【0044】図4に、各実施例および比較例で得られた組成物を硬化させた際の、各イミダゾールについてのイミダゾール/エポキシの当量比と組成物の硬化時の最低粘度との関係を示すグラフを表した。プリプレグに用いる場合に本発明のエポキシ樹脂組成物は、イミダゾール/エポキシの当量比が0.005~0.035の範囲で最適な最低粘度を示すことがわかる。

【0045】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐熱性、耐水性を維持しつつ、プリプレグとハニカムとの接着性に優れ、プリプレグ用のマトリックス樹脂として使用した場合にハニカムとの間に十分なフィレットを形成する粘度に制御することができるので、特に樹脂ハニカムと接着させるプリプレグのマトリックス樹脂組成物として有用である。本発明のエポキシ樹脂組成物によれば、プリプレグにコキュア性を持たせることが出来る、粘度のコントロール性が発現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ハニカムとプリプレグよりなる構造体の斜視図である。

【図2】 ハニカムとプリプレグよりなる構造体の断面図である。

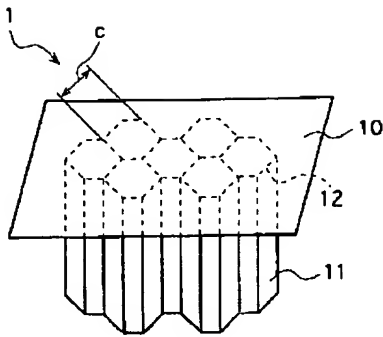
【図3】 エポキシ樹脂組成物の硬化における温度と粘度の関係を示すグラフである。

【図4】 実施例および比較例について、イミダゾール化合物/エポキシ樹脂の当量比と硬化工程途中の組成物の最低粘度の関係を示すグラフである。

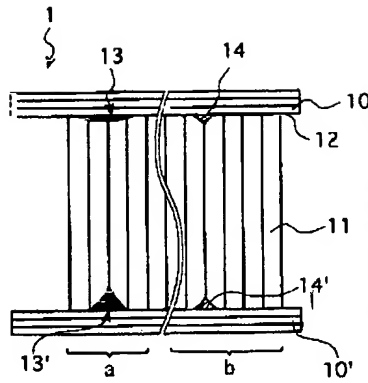
【符号の説明】

- 1 構造体
- 10 プリプレグ
- 11 ハニカム
- 12 端部
- 13 上面部
- 13' 下面部
- 14 上部フィレット
- 14' 下部フィレット
- a 従来の構造体
- b 本発明による構造体
- c セルサイズ

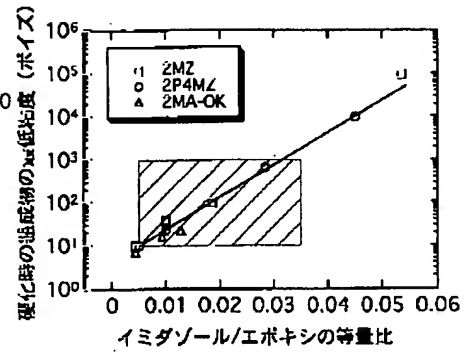
【図1】



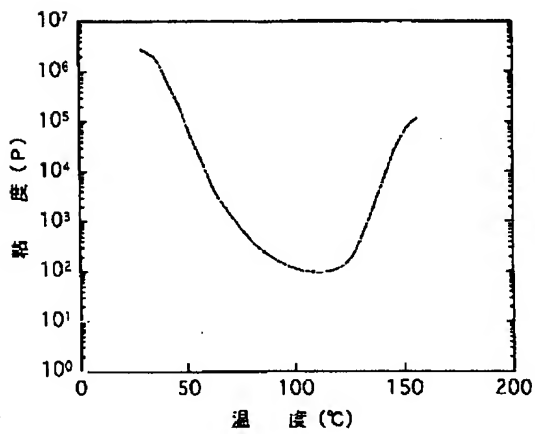
【図2】



【図4】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY